

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-263816

(43)公開日 平成6年(1994)9月20日

(51)IntCl.⁵C 0 8 F 4/647
4/654
10/00

識別記号

M F G

庁内整理番号

9053-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平5-261686

(22)出願日 平成5年(1993)9月24日

(31)優先権主張番号 M I 9 2 A 0 0 2 1 9 7

(32)優先日 1992年9月24日

(33)優先権主張国 イタリア(I T)

(71)出願人 591012901

ハイモント、インコーポレーテッド
アメリカ合衆国デラウェア州、ニューカッ
スル、カウンティ、センタービル、ロード、2801

(72)発明者 ジャンビエロ、モリーニ

イタリア国バビア、ボゲーラ、ピア、エミ
リア、215

(72)発明者 ルイサ、バリーノ

イタリア国ノバラ、コルソ、リソルギメン
ト、338

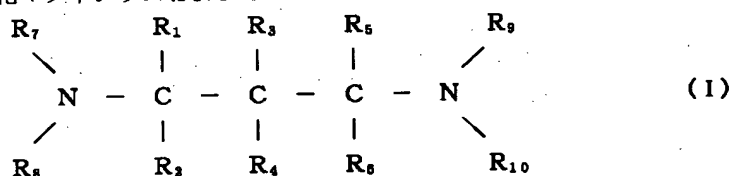
(74)代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オレフィン重合用触媒成分および触媒

(57)【要約】 (修正有)

【構成】活性形のハロゲン化マグネシウムおよびその上*

*に担持されたハロゲン化チタンまたはチタンハロゲンア
ルコラートおよび式

(式中、基 $R_1 \sim R_{10}$ は、同一であるか、または異なるものであって、水素または $C_1 \sim C_{18}$ 炭化水素であるが、但し R_7 および R_8 基の少なくとも1つおよび R_9 および R_{10} 基の少なくとも1つは水素ではない。)のジアミンから選択された電子供与体化合物を含んで成る触媒成分。また、該触媒成分および Al -アルキル化合物から得られる触媒、並びに Al -アルキル化合物および

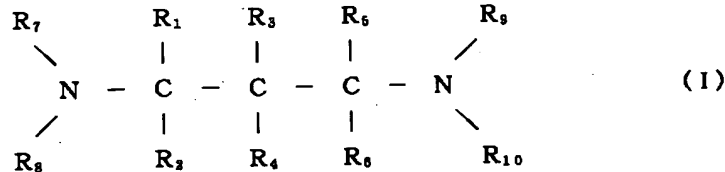
式(I)のジアミンと、活性形のハロゲン化マグネシウム上に担持されたハロゲン化チタンまたはチタンハロゲンアルコラートおよび Al -トリエチルによる特別な抽出特性を有する電子供与体化合物を含んで成る固体成分との反応により得られる触媒。

【効果】活性並びに立体特異性に関して非常に高い性能が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性形のハロゲン化マグネシウムおよびそ*

*の上に担持されたハロゲン化チタンまたはチタンハロゲンアルコラートおよび式



(式中、基 $R_1 \sim R_{10}$ は、同一であるか、または異なるものであって、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ の直鎖または分枝鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{18}$ シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基、 $C_7 \sim C_{18}$ アルカリルまたはアラルキル基であり、但し R_7 および R_8 基の少なくとも1つおよび R_9 および R_{10} 基の少なくとも1つは水素ではない。)のジアミンを含んで成ることを特徴とするオレフィン重合用触媒成分。

【請求項2】 基 $R_1 \sim R_6$ が、水素、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル、 $tert$ -ブチル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、シクロヘキシルメチル、フェニルおよびベンジルから選択されることを特徴とする、請求項1に記載の触媒成分。

【請求項3】 基 $R_7 \sim R_{10}$ が、 $C_1 \sim C_6$ アルキルおよび $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルからなる群から選択されることを特徴とする、請求項1に記載の触媒成分。

【請求項4】 ハロゲン化マグネシウムが $MgCl_2$ であり、ハロゲン化チタンが $TiCl_4$ であることを特徴とする、請求項1に記載の触媒成分。

【請求項5】 A) 請求項1に記載の触媒成分、

B) Al -アルキル化合物、および所望により

C) 電子供与体化合物の反応生成物を含んで成ることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項6】 Al -アルキル化合物(B)が Al -トリアルキル化合物であることを特徴とする、請求項5に記載の触媒。

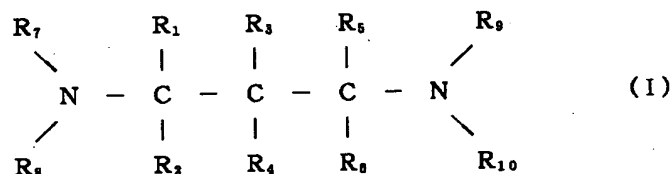
※【請求項7】 電子供与体化合物(C)が、式 $R_m Si Y_n X_p$

(式中、 R は $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_6 \sim C_{20}$ アリール、 $C_7 \sim C_{20}$ アラルキルまたは $C_3 \sim C_{20}$ シクロアルキルであり、 Y は $-OR'$ 、 $-OCOR'$ 、 $-NR'_2$ 基であり、但し、 R' は R と同一であるか、または異なるものであって、 R と同じ意味を有し、 X はハロゲンまたは水素原子、または $-OCO R''$ または $-NR''_2$ 基であり、但し R'' は R' と同一であるか、または異なるものであって、 R' と同じ意味を有し、 m は0~3の数であり、 n は1~4の数であり、 p は0~1の数であり、 $m+n+p$ は4に等しい。)の化合物から選択されることを特徴とする、請求項5に記載の触媒。

【請求項8】 オレフィン重合用の触媒であって、 Al -アルキル化合物および請求項1に記載の式のジアミンと、活性形のハロゲン化マグネシウム、ハロゲン化チタンまたはチタンハロゲンアルコラート、および Al -トリエチルにより標準的な抽出条件下で少なくとも70モル%抽出できる電子供与体化合物を含んで成り、抽出後の表面積が $20 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える固体成分との反応生成物を含んで成ることを特徴とするオレフィン重合用触媒。

【請求項9】 固体成分中に存在する電子供与体化合物がフタル酸エステルであることを特徴とする、請求項8に記載の触媒。

【請求項10】 式



(式中、基 $R_1 \sim R_{10}$ は、同一であるか、または異なるものであって、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ の直鎖または分枝鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{18}$ アリール基、 $C_3 \sim C_{18}$ シクロアルキル基、 $C_7 \sim C_{18}$ アルカリルまたはアラルキル基であり、但し R_7 および R_8 基の少なくとも1つおよび R_9 および R_{10} 基の少なくとも1つは水素ではない。)のジアミン。

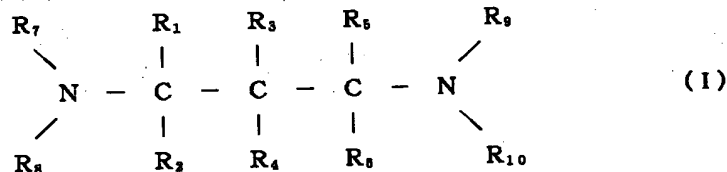
【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、オレフィン重合用触媒成分および触媒、ならびに該触媒中で電子供与体として使用できる特殊なジアミンに関する。活性形のハロゲン化マグネ

シウム上に担持されたチタン化合物を含む触媒はこの分野では良く知られている。この種の触媒は、例えば米国特許第4,298,718号に記載されている。該触媒は、エチレンおよびプロピレンの様な α -オレフィンの両方の重合において高い活性を有するが、立体特異性は十分ではない。立体特異性は、チタン化合物を含む固体成分に電子供与体化合物を加えることにより改良されている(米国特許第4,544,717号)。固体成分に加えた電子供与体化合物(内部供与体)および Al -アルキル化合物に加えた電子供与体化合物(外部供与体)の両方を使用することにより、立体特異性はさらに改良

されている(米国特許第4,107,414号)。

【0002】ヨーロッパ特許第0045977号に開示されている触媒により、活性ならびに立体特異性に関して非常に高い性能が得られる。該触媒は、固体成分として活性形のハロゲン化マグネシウムを含み、その上にハロゲン化チタン($TiCl_4$)および例えばフタル酸エステルの様なカルボン酸エステルの特定種類から選択された電子供与体化合物が担持されている。使用する共触媒は、少なくとも1個の $Si-OR$ 結合(R =炭化水素基)を含むケイ素化合物が付加した Al -アルキル化合物である。米国特許第4,522,930号は、固体触媒成分が、 Al -トリエチルにより(標準的な抽出条件下で)少なくとも70モル%抽出することができる電子供与体化合物を含むこと、および抽出後に少なくとも $20\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有することを特徴とする触媒を開示している。該触媒は、共触媒として Al -トリアルキル化合物を含み、そこに Al -トリエチルとの錯体形成反応を引き起こさない特性を有する電子供与体化合物(外部供与体)が付加しているが、その反応は、十分に限定された反応条件下で電位差滴定により検出できる。上記の電子供与体化合物は、 $Si-OR$ 結合を有するケイ素化合物を含み、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、2,2,5,5-テトラメチルピロリドン、 Al^*



(式中、基 $R_1 \sim R_{10}$ は、同一であるか、または異なるものであって、水素または $C_1 \sim C_{18}$ の直鎖または分枝鎖アルキル基、 $C_3 \sim C_{18}$ シクロアルキル基、 $C_6 \sim C_{18}$ アリール基、 $C_7 \sim C_{18}$ アルカリルまたはアラルキル基であり、但し R_7 および R_8 基の少なくとも1つおよび R_9 および R_{10} 基の少なくとも1つは水素ではない。)のジアミンを含んで成るオレフィン重合用触媒成分を提供する。

【0005】別の態様によれば、本発明は、

- A) 上記の触媒成分、
- B) Al -アルキル化合物、および所望により
- C) 電子供与体化合物の反応生成物を含んで成るオレフィン重合用触媒を提供する。更に別の態様によれば、本発明は、 Al -アルキル化合物および式(I)のジアミンと、活性形のハロゲン化マグネシウム、ハロゲン化チタンまたはチタンハロゲンアルコラート、および Al -トリエチルにより標準的な抽出条件下で少なくとも70モル%抽出できる電子供与体化合物を含んで成り、抽出後の表面積が $20\text{ m}^2/\text{g}$ を超える固体成分との反応生成物を含んで成るオレフィン重合用触媒を提供する。さらに別の態様によれば、本発明は、式(I)のジアミンを提供する。

*-ジエチル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、 Al -ジクロロモノフェノキシ、その他の化合物である。

【0003】ここで、予期せぬことに、オレフィン重合用の触媒および触媒成分の形成に有用な新種のアミンが発見された。すなわち、本発明のアミンは、内部供与体として使用した場合に、つまり活性形のハロゲン化マグネシウム上に担持されたハロゲン化チタンまたはチタンハロゲンアルコラートを含む固体触媒成分中に存在する場合に、活性および立体特異性が高い触媒を与える特性を有する。使用する共触媒は所望により電子供与体化合物(外部供与体)と組み合わせた Al -アルキル化合物である。上記の結果は、内部供与体として使用した場合に良好な性能を与えるアミンは知られていないことを考えると、実に驚くべきことである。外部供与体として使用しても、すなわち Al -アルキル化合物および米国特許第4,522,930号に記載されている特性を有する固体触媒成分と組み合わせて使用しても、本発明のアミンは活性および立体特異性が高い触媒を形成する。

【0004】そこで、本発明は、活性形のハロゲン化マグネシウムおよびその上に担持されたハロゲン化チタンまたはチタンハロゲンアルコラートおよび式

【0006】好ましくは、 $R_1 \sim R_6$ 基は、水素、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル、 $tert$ -ブチル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、シクロヘキシルメチル、フェニルおよびベンジルから選択される。 $R_7 \sim R_{10}$ 基は、好ましくは水素ではなく、より好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキルおよび $C_3 \sim C_6$ シクロアルキルから選択され、特にメチルである。式(I)のジアミンの例としては、1,3-ビス(ジメチルアミノ)プロパン、1,3-ビス(ジメチルアミノ)-2-メチルプロパン、1,3-ビス(ジメチルアミノ)-2-エチルプロパン、1,3-ビス(ジメチルアミノ)-2-イソプロピルプロパン、1,3-ビス(ジメチルアミノ)-2- n -ブチルプロパン、1,3-ビス(ジメチルアミノ)-2-イソブチルプロパン、1,3-ビス(ジメチルアミノ)-2- $tert$ -ブチルプロパン、1,3-ビス(ジメチルアミノ)-2-シクロヘキシルプロパン、1,3-ビス(ジメチルアミノ)-2-フェニルプロパン、1,3-ビス(ジメチルアミノ)-2,2-ジメチルプロパン、1,3-ビス(ジメチルアミノ)-2-メチル-2-エチルプロパン、1,3-ビス(ジメチルアミノ)-2-メチル-2- n -プロピルプロパン、1,

3-ビス(ジメチルアミノ)-2-メチル-2-sec-
 プチルプロパン、1, 3-ビス(ジメチルアミノ)-
 2, 2-ジエチルプロパン、1, 3-ビス(ジメチルア
 ミノ)-2-エチル-2-n-プチルプロパン、1, 3
 -ビス(ジメチルアミノ)-2, 2-ジベンジルプロパ
 ン、1, 3-ビス(ジメチルアミノ)-2, 2-ジフェ
 ニルプロパン、1, 3-ビス(ジメチルアミノ)-2,
 2-ジシクロヘキシルプロパン、1, 3-ビス(ジメ
 チルアミノ)-1-メチルプロパン、1, 3-ビス(ジメ
 チルアミノ)-1-フェニルプロパン、1, 3-ビス
 (ジメチルアミノ)-1, 2-ジメチルプロパン、1,
 3-ビス(ジメチルアミノ)-1-エチル-2-メチル
 プロパン、1, 3-ビス(ジメチルアミノ)-1-メチ
 ル-2-tert-プチルプロパン、1, 3-ビス(ジ
 メチルアミノ)-1, 2, 2-トリメチルプロパン、
 1, 3-ビス(ジメチルアミノ)-1-イソプロピル-
 2, 2-ジメチルプロパン、1, 3-ビス(ジメチルア
 ミノ)-2-シクロヘキシル-2-(1-シクロヘキセニ
 ル)-プロパンがある。

【0007】式(I)のジアミンの他の例は、上記の化
 合物と同じ構造を有するが、ジメチルアミノ基の代わり
 に、メチルエチルアミノ、ジェチルアミノ、メチルプロ
 ピルアミノ、エチルプロピルアミノ、またはジプロピル
 アミノ基を有する化合物である。式(I)のジアミンは
 様々な方法で製造することができる。例えば、一方法で
 は、マンニッヒ反応によりアルデヒドまたはケトンをも
 ルムアルデヒドおよびジメチルアミンと反応させ、対応
 するアミノアルデヒドまたはアミノケトンを形成する。
 この反応中間体を塩酸ヒドロキシルアミンと反応させ、
 オキシムを形成し、これを $LiAlH_4$ で還元して対応する
 3-(N, N-ジメチル-アミノ)-プロパンアミ
 ンを製造する。この化合物をホルムアルデヒドおよび酢
 酸の存在下でメチル化し、式(I)に対応する1, 3-
 ジアミンを形成する。

【0008】式(I)のアミンを含む触媒成分は、さま
 ざまな方法で製造できる。例えば、ハロゲン化マグネシ
 ウム(1%未満の水を含む無水物の状態で使用する)、
 チタン化合物およびジアミンを、ハロゲン化マグネシウ
 ムが活性化される条件下で一緒に粉砕し、次いでその粉
 砕生成物を温度 $80^{\circ}C \sim 135^{\circ}C$ で、過剰の $TiCl_4$
 で1回以上処理し、塩素イオンが完全に消失するまで炭
 化水素(例えばヘキサン)で繰り返し洗浄する。別の方
 法では、無水ハロゲン化マグネシウムを公知の方法によ
 り予め活性化させ、次いで溶液中にジアミンを含む過剰
 の $TiCl_4$ と反応させる。この場合も温度は $80 \sim 1$
 $35^{\circ}C$ である。所望により $TiCl_4$ による処理を繰り
 返し、次いで固体をヘキサンまたはヘプタンで洗浄し、
 痕跡量の未反応 $TiCl_4$ を除去する。もう一つの方法
 では、 $MgCl_2 \cdot nROH$ (特に球状粒子の形で、n
 が一般的に1~3であり、ROHがアルコール、例えば

エタノール、ブタノール、イソブタノールである)を、
 溶液中にジアミンを含む過剰の $TiCl_4$ と反応させ
 る。温度は一般的に $80 \sim 120^{\circ}C$ である。反応後、固
 体を $TiCl_4$ と再度反応させ、分離し、塩素イオンが
 消失するまで炭化水素で洗浄する。

【0009】さらに別の方法では、マグネシウムアルコ
 ラートおよびマグネシウムクロロアルコラート(クロロ
 アルコラートは特に米国特許第4, 220, 554号に
 より製造できる)を、この場合も上記の反応条件下で、
 溶液中にジアミンを含む過剰の $TiCl_4$ と反応させ
 る。もう一つの方法では、ハロゲン化マグネシウム/チ
 タンアルコラート錯体[例えば $MgCl_2 \cdot 2Ti(OC_4H_9)_2$]
 を、炭化水素溶液中で、溶液
 中にジアミンを含む過剰の $TiCl_4$ と反応させ、分離
 した固体生成物をさらに過剰の $TiCl_4$ と反応させ、
 次いで分離し、ヘキサンで洗浄する。 $TiCl_4$ との反
 応は $80 \sim 120^{\circ}C$ の温度で行う。その変形では、 Mg
 Cl_2 /チタンアルコラート錯体を、炭化水素溶液中
 で、メチルヒドロポリシロキサンと反応させ、固体生成
 物を分離し、 $50^{\circ}C$ で、溶液中にジアミンを含む四塩化
 ケイ素と反応させ、次いで該固体を過剰の $TiCl_4$ と
 $80 \sim 120^{\circ}C$ で反応させる。最後に、溶液中にジアミ
 ンを含む過剰の $TiCl_4$ と、部分的に架橋した球状の
 スチレン-ジビニルベンゼン樹脂の様な多孔質樹脂、ま
 たは有機溶剤に可溶なMg化合物または錯体の溶液を含
 浸させた、シリカおよびアルミナの様な多孔質の無機酸
 化物を反応させることができる。使用可能な多孔質樹脂
 はヨーロッパ特許出願第3447555号に記載されてい
 る。

【0010】 $TiCl_4$ との反応は $80 \sim 120^{\circ}C$ で行
 い。過剰の $TiCl_4$ を分離した後、反応を繰り返し、
 次いで固体を炭化水素で洗浄する。上記の反応に使用す
 る塩化マグネシウムとジアミンのモル比は一般的に2:
 1から12:1である。一般的に、ジアミンはハロゲン
 化マグネシウム上に5~20モル%の量で固定される。
 しかし、樹脂および無機酸化物上に担持される成分の場
 合、アミンとマグネシウムのモル比は異なっており、一
 般的に0.1~1である。触媒成分中のMg/Ti比は
 一般的に30:1~4:1であり、樹脂または無機酸化物
 上に担持された成分では、その比は異なっており、一
 般的に20:1~2:1である。触媒成分の製造に使用
 できるチタン化合物は、ハロゲン化物およびハロゲンア
 ルコラートである。四塩化チタンは好ましい化合物であ
 る。十分な結果は、三ハロゲン化チタン、特に $TiCl_3$
 HR 、 $TiCl_3$ ARA、およびRがフェニル基であ
 る $TiCl_3$ ORの様なハロゲンアルコラートでも得ら
 れる。

【0011】上記の反応により活性形のハロゲン化マグ
 ネシウムが形成される。ハロゲン化物とは異なるマグネ
 シウム化合物から出発し、活性形のハロゲン化マグネシ

10

20

30

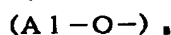
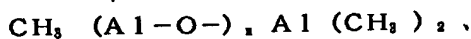
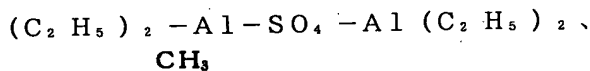
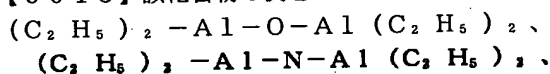
40

50

ウムを形成する反応も文献では良く知られている。触媒成分中のハロゲン化マグネシウムの活性形は、その触媒成分のX線スペクトルが、非活性化ハロゲン化マグネシウム（表面積が3 m²/g未満）のスペクトルに現れる主強度反射を示さないが、その代わりに、その主強度反射の位置に対して移行した最大強度を有するハロがあること、あるいは主強度反射の強度が減少し、主強度反射が、非活性化ハロゲン化マグネシウムのスペクトルに現れる主強度反射の半ピーク幅より少なくとも30%大きな半ピーク幅を示すことにより確認される。ハロゲン化マグネシウムの最も活性な形は、固体触媒成分のX線スペクトル中にハロが現れる形である。

【0012】ハロゲン化マグネシウムの中で、塩化物が好ましい化合物である。塩化マグネシウムの最も活性な形の場合、触媒成分のX線スペクトルに、塩化物のスペクトル中で平面距離2.56オングストロームに現れる反射の代わりにハロが現れる。式(I)のジアミンを含む固体触媒成分は、A1-アルキル化合物との反応により、Rが水素または1~8個の炭素原子を有するアルキル基またはアリールであるCH₂=CHRオレフィンの重合、該オレフィンの混合物の重合、および該オレフィンとジオレフィンの混合物の重合に使用できる触媒を形成する。特に、使用可能なA1-アルキル化合物は、A1-トリエチル、A1-トリイソブチル、A1-トリ-n-ブチルの様なA1-トリアルキル、およびOまたはN原子またはSO₄、およびSO₃基により結合した1個以上のA1原子を含む直鎖または環状A1-アルキル化合物から選択される。

【0013】該化合物の例としては、



(式中、nは1~20の数である。)がある。A1-アルキル化合物は、通常A1/Ti比が1~1000で使用する。プロピレンおよびより高級なα-オレフィンの重合の場合、トリアルキル化合物は、A1Et₂ClおよびA1₂Et₂Cl₃の様なA1-アルキルハロゲン化合物との混合物で使用することができる。

【0014】オレフィンの立体規則性重合の場合、電子供与体化合物をA1-アルキルに加えるなら、A1-アルキル化合物と電子供与体化合物の比率は通常5:1~

100:1である。該電子供与体化合物は、米国特許第4,522,930号に記載されている外部供与体から選択するのが好ましい。特に好ましい化合物は、式R_mSiY_nX_p。

(式中、RはC₁~C₂₀アルキル、C₂~C₂₀アルケニル、C₆~C₂₀アリール、C₇~C₂₀アラキルまたはC₃~C₂₀シクロアルキルであり、Yは-OR'、-OCOR'、-NR'基であり、R'はRと同一であるか、または異なっており、Rと同じ意味を有し、Xはハロゲンまたは水素原子、または-OCOR''または-NR''基であり、R''はR'と同一であるか、または異なっており、R'と同じ意味を有し、mは0~3の数であり、nは1~4の数であり、pは0~1の数であり、m+n+pは4に等しい。)の電子供与体化合物である。その例としては、フェニルトリエトキシシランまたはフェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシランおよびジフェニルジエトキシシラン、およびモノクロロフェニルジエトキシシランの様なフェニルアルコキシシラン、エチルトリエトキシシランおよびエチルトリイソプロポキシシランの様なアルキルアルコキシシランがある。

【0015】先に述べた様に、式(I)のジアミンは外部供与体として、A1-アルキル化合物および米国特許第4,522,930号に記載の特性を有する固体成分と組み合わせて使用することができる。該米国特許に記載されている触媒成分は、Ti-ハロゲン化合物結合、およびA1-トリエチルにより標準的な抽出条件下で少なくとも70モル%抽出できる電子供与体化合物を含むチタン化合物を含む。抽出後、固体の表面積(B.E.T.)は少なくとも20 m²/g、一般的に100~300 m²/gである。該米国特許に記載されている触媒成分の製造に使用できる電子供与体化合物には、エーテル、ケトン、ラクトン、N、Pおよび/またはS原子を含む化合物、および特定の種類のエステルが含まれる。米国特許第4,522,930号のエステルの外に、ヨーロッパ特許第0045977号に記載されている種類のエステルも使用できる。

【0016】特に有利なのは、フタル酸ジイソブチル、ジオクチルおよびジフェニル、フタル酸ベンジルブチルの様なフタル酸のエステル、マロン酸ジイソブチルおよびジエチルの様なマロン酸エステル、ヒバリン酸アルキルおよびアリール、マレイン酸アルキル、シクロアルキルおよびアリール、炭酸ジイソブチル、炭酸エチルフェニルおよび炭酸ジフェニルの様な炭酸アルキルおよびアリール、コハク酸モノ-およびジエチルの様なコハク酸のエステルである。フタル酸エステルが好ましい。一般的に、上記の触媒成分は、上記の方法により、式(I)のジアミンの代わりに上記の電子供与体を使用して製造することができる。

【0017】オレフィンの重合は、1種以上のモノマ

一、またはそれらのモノマーの脂肪族または芳香族炭化水素溶剤中の溶液からなる液相中で、あるいは気相中で、または液相および気相技術を組み合わせて実行することができる。(共)重合は一般的に、0~150℃、一般的に60~100℃の温度で、大気圧以上の圧力で行う。触媒は少量のオレフィンと予め接触させることができる(予備重合)。予備重合により、触媒の性能および重合体の形態の両方が改良される。予備重合は、触媒を炭化水素溶剤(例えばヘキサン、ヘプタン)中に分散させ、室温~60℃の温度で、一般的に触媒の重量の0.5~3倍の量の重合体が製造されるまで行う。また、予備重合を液体プロピレン中、上記の温度条件下で行い、触媒成分1gあたり1000gまでの量の重合体を製造することもできる。下記の実施例は説明のためであって、本発明を制限するものではない。

【0018】実施例1

1, 3-ビス(ジメチルアミノ)-2, 2-ジメチルプロパンの製造

a) 2, 2-ジメチル-3-ジメチルアミノプロピオンアルデヒドの製造

攪拌機、冷却装置および温度計を備えた250mlフラスコ中に、新しく蒸留したイソブチルアルデヒド34g(0.47モル)、無水エタノール20ml、塩酸ジメチルアミン32g(0.39モル)、パラホルムアルデヒド18gを入れる。内容物を1時間還流加熱する。さらにパラホルムアルデヒド18gを入れ、内容物をさらに1時間還流加熱する。反応混合物は徐々に均質になり、最後にはパラホルムアルデヒドの固体残留物が少量だけ残る。中味を冷却し、塩基性化し、沸点143~144℃の油を蒸留分離する。2, 2-ジメチル-3-ジメチルアミノプロピオンアルデヒド42.4gが回収される(収率=69.9%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

δ (ppm):

- 1. 1 (s, 6H, CH_3 C)
- 2. 15 (s, 6H, CH_3 N)
- 2. 4 (s, 2H, CH_2 N)
- 9. 5 (s, 1H, CHO)

【0019】b) 2, 2-ジメチル-3-ジメチルアミノプロピルアミンの製造

炭酸ナトリウム16.4g(0.15モル)の濃縮水溶液を、上で製造した2, 2-ジメチル-3-ジメチルアミノプロピオンアルデヒド40g(0.31モル)および塩酸ヒドロキシルアミン(0.34モル)の飽和水溶液からなる混合物に滴下して加える。約1時間攪拌した後、オキシム21.3gが融点52~55℃の白色結晶の形で得られる(収率=47.7%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

δ (ppm):

- 1. 10 (s, 6H, CH_3 C)

2. 28 (s, 6H, CH_3 N)

2. 30 (s, 2H, CH_2 N)

7. 37 (s, 1H, $\text{CH}=\text{N}$)

1リットルのフラスコ中に、窒素雰囲気中で、無水エチルエーテル500mlおよび LiAlH_4 9.9g(0.26モル)を入れる。上で製造したオキシム18g

(0.125モル)を徐々に加え、内容物を2日間還流加熱する。10%ソーダ溶液を加えることにより白色の沈殿が生じるので、これを濾別する。濾液を蒸留することにより、沸点153℃の2, 2-ジメチル-3-ジメチルアミノプロピルアミン9.2gが得られる(収率=56.6%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

δ (ppm):

- 0. 83 (s, 6H, CH_3 C)
- 1. 13 (s, 2H, NH_2)
- 2. 05 (s, 2H, CH_2 N)
- 2. 20 (s, 6H, CH_3 N)
- 2. 43 (s, 2H, CH_2 NH_2)

20 【0020】c) 1, 3-ビス(ジメチルアミノ)-2, 2-ジメチルプロパンの製造

攪拌機、冷却装置、温度計および滴下漏斗を備えた100mlフラスコ中に98%酢酸16.5mlを加える。反応混合物を冷却し、上で製造した2, 2-ジメチル-3-ジメチルアミノプロピルアミン8g(0.061モル)を徐々に滴下して加える。40%ホルムアルデヒド19mlを加え、内容物を15時間還流加熱し、次いで冷却し、60mlの HCl 4Mで酸性化し、乾燥させる。残留物に水35mlおよび NaOH 18M溶液35mlを加え、油を分離する。ベンゼン(各25mlで2回)で抽出し、 K_2CO_3 で除湿した後、蒸留する。70℃、圧力40mmHgで沸騰する所望の生成物5.8mlが得られる(収率=60%)。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

δ (ppm):

- 0. 88 (s, 6H, CH_3 O)
- 1. 13 (s, 2H, NH_2)
- 2. 12 (s, 4H, CH_2 N)
- 2. 27 (s, 12H, CH_3 N)

40 【0021】固体触媒成分の製造

濾過バリアーを備えた500ml反応器中に0℃で TiCl_4 225mlを入れる。攪拌しながら、下記の様にして得た微小球状 $\text{MgCl}_2 \cdot 2.1\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 10.3gを15分間かけて加える。加え終わった後、温度を70℃に上げ、1, 3-ビス(ジメチルアミノ)-2, 2-ジメチルプロパン9mmolを入れ、内容物を100℃に加熱し、その温度で2時間反応させた後、 TiCl_4 を濾過する。さらに200mlの TiCl_4 を入れ、内容物を120℃で1時間反応させた後、濾過し、60℃で濾液から塩素イオンが完全に消失するまで無水ヘプタンで

洗浄する。固体成分の分析により、Mg 14重量%、Ti 7重量%およびジアミン6.2重量%を含むことが分かる。微小球状 $MgCl_2 \cdot 2 \cdot 1C_2H_5OH$ 付加物は以下の様にして製造する。ターボ攪拌機およびディップパイプを備えた2リットルオートクレーブ中に、不活性ガス中、常温で、無水 $MgCl_2$ 48g、無水 C_2H_5OH 77gおよび灯油830mlを入れる。内容物を攪拌しながら120℃に加熱することにより、 $MgCl_2$ およびアルコール間の付加物が生じるが、これは融解し、分散媒体と混合されたままである。オートクレーブ内の窒素圧力は15気圧に維持する。ディップパイプを加熱ジャケットで外部から120℃に加熱する。ディップパイプは内径が1mmで、加熱ジャケットの一端から他端までの長さが3メートルである。次いで混合物をこのパイプを通して7m/secの速度で流す。パイプの出口で、灯油2.5リットルを含み、初期温度-40℃に維持したジャケットで外部から冷却した5リットルフラスコ中に、分散液を攪拌しながら採取する。エマルションの最終温度は0℃である。エマルションの分散相を構成する球状固体生成物を沈降させ、濾過して分離し、ヘプタンで洗浄して乾燥させる。これらの操作はすべて不活性ガス雰囲気中で行う。最大直径が50μm未満の、固体球状粒子形の $MgCl_2 \cdot 3C_2H_5OH$ が130g得られる。次いで、この様にして得られた生成物を、 $MgCl_2$ 1モルあたりアルコール含有量が2.1モルになるまで、窒素雰囲気中で温度を50℃から100℃に徐々に増加させて脱アルコールする。

【0022】プロピレン重合

アンカー攪拌機を備え、予め窒素気流で70℃で1時間掃気した4リットルステンレス鋼製オートクレーブ中に、30℃でプロピレン流中で、固体触媒成分20mgを含む無水n-ヘキサン80ml、AlEt₃ 7mmol、およびシクロヘキシルメチルジメトキシシラン1.4mmolを入れる。オートクレーブを閉じ、水素1.7リットルを導入し、攪拌機を作動させ、液体プロピレン1.2kgを入れる。内容物を5分間で70℃に加熱し、2時間重合させる。重合終了後、未反応プロピレンを除去し、重合体を回収し、70℃のオープン中、窒素気流中で3時間乾燥させた後、特性を調べる。重合体180gが得られる(収量9000g/g触媒に相当)。該重合体は、25℃におけるキシレン不溶画分(X. I.)が90%で、テトラヒドロナフタレン中、135℃における固有粘度(I. V.)が1.7dl/gである。

【0023】実施例2

固体触媒成分の製造

実施例1の手順および原料を使用するが、この場合は、1,3-ビス(ジメチルアミノ)-2,2-ジメチルプロパンの代わりに、等モル量のフタル酸ジイソブチルを使用する。固体成分の分析により、Mg 19重量%、Ti 2.7重量%、およびエステル8.6重量%を含むこ

とが分かる。

プロピレン重合

実施例1の手順および原料を使用するが、この場合は、シクロヘキシルメチルジメトキシシランの代わりに1,3-ビス(ジメチルアミノ)-2,2-ジメチルプロパンを使用する。重合体120gが得られる(収量6000g/g触媒に相当)。該重合体は、X. I. が90.1%で、I. V. が1.7dl/gである。

【0024】実施例3

1,3-ビス(ジメチルアミノ)-2,2-ジフェニルプロパンの製造

a) 2,2-ジフェニル-3-ジメチルアミノプロピオニトリルの製造

500mlのステンレス鋼製オートクレーブ中に、33%ジメチルアミンの無水エタノール溶液178mlに、ジフェニルアセトニトリル38g(0.197モル)を加えた液を入れる。オートクレーブを冷却した後、内容物に40%ホルムアルデヒド水溶液69mlを徐々に加え、磁気攪拌しながら2日間還流加熱する。反応混合物を冷却し、濃HCl 80mlを含み、0℃に冷却した水溶液1リットル中に注ぎ込む。不溶物質を酸性環境中で濾過し、水で冷却しながら20%ソーダ溶液で塩基性化する。分離したオイルをエーテルで抽出し、 Na_2SO_4 で除湿する。溶剤を蒸発させた後の残留物を減圧蒸留する。生成物は圧力0.3mmHgで145~147℃で蒸留する。徐々に固化する麦わら色のオイル27.3gが回収される(収率=55%)。試料をベンタンから再結晶化することにより、融点44~45℃の無色柱状結晶が得られる。

¹H-NMR (CDCl₃):

δ(ppm):

2.2 (s, 6H, CH₃N)

3.3 (s, 2H, CH₂N)

7.2-7.5 (m, 10H, フェニル)

【0025】b) 2,2-ジフェニル-3-ジメチルアミノプロピルアミンの製造

機械的攪拌機、冷却装置、供給漏斗、温度計および窒素導入用パイプを備えた1リットルフラスコ中に、窒素気流中で、無水エチルエーテル175ml中のLiAlH₄ 7.5g(0.198モル)を入れる。内容物を氷水浴で冷却し、温度を5℃未満に維持し、次いで上で調製した2,2-ジフェニル-3-ジメチルアミノプロピオニトリル24.7g(0.0988モル)を無水エチルエーテル150mlに溶解させた溶液を1時間半かけて滴下して加える。温度を5℃未満に維持しながら、内容物を1時間半攪拌する。反応混合物を氷水浴に徐々に注ぎ込み、次いでAl塩を濾過する。濾液をエーテルで洗浄し、エーテル相を過剰の希HClで抽出する。酸抽出物を過剰の20%ソーダでアルカリ性にし、得られたオイルをエーテルで抽出する。生成物を Na_2SO_4 で除湿

し、減圧蒸留する。該生成物は圧力0.2mmHgで126~128℃で沸騰する。2,2-ジフェニル-3-ジメチルアミノプロピルアミン22.4gが回収される(収率=89%)が、この生成物は徐々に、完全に固化する。ペンタンから再結晶化し、融点37~39℃の立方体が得られる。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

δ (ppm):

0.85 (広帯、2H、 NH_2)

1.9 (s、6H、 CH_3N)

3.2 (s、2H、 CH_2N)

3.5 (s、2H、 CH_2NH_2)

7-7.4 (m、10H、フェニル)

【0026】c) 1,3-ビス(ジメチルアミノ)-2,2-ジフェニルプロパンの製造

機械的攪拌機、冷却装置、滴下漏斗および温度計を備えた1リットルフラスコ中に、上で調製した2,2-ジフェニル-3-ジメチルアミノプロピルアミン34.7g(0.137モル)、アセトニトリル500ml、 NaBH_3CN 76g(1.2モル)を入れる。次いで、37%ホルムアルデヒド55ml(2モル)を滴下して加え、反応pHを中性に維持するために、時折少量の酢酸を加える。反応は発熱性であり、得られる生成物はガム状の白色沈殿物である。溶剤を蒸発させ、2N-KOH溶液250mlを加え、エーテルで抽出する。エーテル抽出液を0.5N-KOH溶液50mlで洗浄し、次いで1N-HClで抽出し、固体KOHで中性化し、エーテルで再抽出し、 K_2CO_3 で除湿する。得られた生成物をカラムクロマトグラフィー(使用溶離液:98ヘキサン/2トリエチルアミン)で精製する。白色結晶性固体28.5g(収率=74%)が回収される。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

δ (ppm):

1.9 (s、12H、 CH_3N)

3.2 (s、4H、 CH_2N)

7.1-7.3 (m、10H、フェニル)

【0027】固体触媒成分の製造

実施例1の手順および原料を使用するが、この場合は、1,3-ビス(ジメチルアミノ)-2,2-ジメチルプロパンの代わりに、等モル量の1,3-ビス(ジメチルアミノ)-2,2-ジフェニルプロパンを使用する。固体成分の分析により、Mg14.1重量%、Ti8重量%、およびジアミン5.5重量%を含むことが分かる。プロピレン重合

実施例1の手順および原料を使用し、重合体200gが得られる(収量10,000g/g触媒に相当)。該重合体は、X.I.が90.1%で、I.V.が1.7dl/gである。

【0028】実施例4

プロピレン重合

重合の際に実施例1の手順および原料を使用するが、この場合は、実施例2の固体触媒成分を使用し、シクロヘキシルメチルジメトキシシランの代わりに1,3-ビス(ジメチルアミノ)-2,2-ジフェニルプロパンを使用する。重合体210gが得られる(収量10,500g/g触媒に相当)。該重合体は、X.I.が90%で、I.V.が1.8dl/gである。

【0029】実施例5

(II)1,3-ビス(ジメチルアミノ)-2,2-ジシクロヘキシルプロパン(60モル%)および(III)1,3-ビス(ジメチルアミノ)-2-シクロヘキシル-2-(1-シクロヘキシル)-プロパン(40モル%)からなる混合物の製造

250mlの鋼製オートクレーブ中に、無水エタノール200ml、1,3-ビス(ジメチルアミノ)-2,2-ジフェニルプロパン2.47g(8.76×10^{-3} モル)、 RuO_2 (触媒)150mgを入れる。酢酸数滴を加え、常温で内容物に80気圧の水素を供給し、攪拌しながら約24時間90℃に加熱する。次いで冷却し、排出し、触媒を濾過し、エタノールを蒸発させ、内容物をソーダで塩基性化する。エーテルで抽出し(3回)、 Na_2SO_4 で除湿する。生成物2.5gが得られる。N.M.R.スペクトル(^1H 、 ^{13}C およびDEPT)は該生成物が(II)および(III)のジアミンの混合物であることを示している。

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4):

δ (ppm):

1-1.84 (m、シクロヘキサン)

2 (m、アリル CH_2)

2.14 [s、(II)の CH_2N]

2.2 [s、12H、 CH_3N 、基本的に(II)および(III)に一致する2つの信号]

2.44 [dd、(III)の CH_2N]

5.32 (m、ビニルCH)

(II)および(III)の CH_2N に対応する信号の積分値から、(II):(III)の比率=60:40が分かる。

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

δ (ppm):

22.4および23.35 (ホモアリル CH_2)

25.87および26.99 (アリル CH_2)

27.3-28.48 (CH_2 シクロヘキサン環)

41.82および42.23 (シクロヘキサン環のCH)

46.3 (C第4級)

48.17および48.96 [CH_3N 、(II)および(III)に関する2つの異なった信号]

61.13および62.2 (CH_2N)

121.95 (ビニルCH)

139.5 (オレフィンC、s)

$^{13}\text{C-DEPT}$ (CDCl_3): CH_2 基は負の信号を

与えるが、それらは22.4および23.35 (ホモアリルCH₂)

25.87および26.99 (アリルCH₂)

27.3-28.49 (CH₂ シクロヘキサン環)

61.13および62.2 (CH₂ N)

CH₃ およびCH基は正の信号を与えるが、それらは4

1.82および42.23 (シクロヘキサンCH)

48.17および48.96 (CH₃ N)

121.95 (ビニルCH)

第4級炭素原子に関連する、46.3および139.5 ppmに相当する信号は消失している。

プロピレン重合

重合の際に実施例1の手順および原料を使用するが、この場合は、実施例2の固体触媒成分を使用し、シクロヘキシルメチルジメトキシシランの代わりに上記のジアミン混合物1.4mmolを使用する。重合体116gが得られる (収量5800g/g触媒に相当)。該重合体は、*

*X. I. が90.3%で、I. V. が1.7dl/gである。

【0030】比較例1

実施例1の手順および原料を使用するが、この場合は、固体触媒成分の製造で、1,3-ビス (ジメチルアミノ) -2,2-ジメチルプロパンの代わりに等モル量の2,2,6,6-テトラメチルピペリジンを使用する。重合体60gが得られる (収量3000g/g触媒に相当)。該重合体は、X. I. が71.9%で、I. V. が1.5dl/gである。

【0031】比較例2

実施例1の手順および原料を使用するが、この場合は、固体触媒成分の製造で、1,3-ビス (ジメチルアミノ) -2,2-ジメチルプロパンの代わりに等モル量の1,4-ビス (ジメチルアミノ) -ブタンを使用する。痕跡量の重合体 that 得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 ライモンド、ソクルダマリア
イタリア国ミラノ、ピアッツァ、ディオクレツィアノ、2

(72)発明者 エリザベタ、バルバッサ
イタリア国パビア、ボゲーラ、ラルゴ、ペルーシ、4
(72)発明者 ジョバンニ、バルツィ
イタリア国フェララ、ピア、マリオ、アツツイ、37